

REGENERATING METHOD OF CATALYST**Publication number:** JP6285373**Publication date:** 1994-10-11**Inventor:** SUGI HIDEKI; SHIRAISHI KAZUO; SUDO ATSUSHI**Applicant:** NIPPON KAYAKU KK**Classification:****- international:** B01J27/28; B01J38/74; B01J27/28; B01J38/00; (IPC1-7): B01J27/28; B01J37/30**- european:** B01J27/28P; B01J38/74**Application number:** JP19930096481 19930401**Priority number(s):** JP19930096481 19930401**Also published as:**

EP0646411 (A1)

WO9422575 (A)

EP0646411 (A4)

EP0646411 (B1)

Report a data error he**Abstract of JP6285373****PURPOSE:** To provide the simple and excellent regenerating method of a heteropoly-acid catalyst.**CONSTITUTION:** The heteropoly acid catalyst such as phosphomolybdic acid which is deteriorated with catalytic activity by being used for reaction is regenerated by dissolving and/or dispersing it in an aq. medium and treating it with an inorg. ion exchange body such as crystalline antimony acid.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Family list

9 family members for:

JP6285373

Derived from 6 applications.

[Back to JI](#)

- 1 METHOD OF REGENERATING CATALYST.**
Publication Info: DE69415253D D1 - 1999-01-28
- 2 METHOD OF REGENERATING CATALYST.**
Publication Info: DE69415253T T2 - 1999-06-02
- 3 METHOD OF REGENERATING CATALYST.**
Publication Info: EP0646411 A1 - 1995-04-05
EP0646411 A4 - 1996-07-24
EP0646411 B1 - 1998-12-16
- 4 REGENERATING METHOD OF CATALYST**
Publication Info: JP3298978B2 B2 - 2002-07-08
JP6285373 A - 1994-10-11
- 5 Process for regeneration of catalysts**
Publication Info: US5716895 A - 1998-02-10
- 6 METHOD OF REGENERATING CATALYST**
Publication Info: WO9422575 A1 - 1994-10-13

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-285373

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月11日

(51)Int.Cl.⁵

B 0 1 J 27/28
37/30

識別記号

X

庁内整理番号

9342-4G
8017-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-96481

(22)出願日 平成 5 年(1993) 4 月 1 日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見 1 丁目11番 2 号

(72)発明者 梶 秀樹

群馬県佐波郡玉村町板井908-48

(72)発明者 白石 一男

群馬県安中市大谷208

(72)発明者 須藤 渥

群馬県安中市原市340- 4

(54)【発明の名称】 触媒の再生方法

(57)【要約】

【目的】簡単で優れたヘテロポリ酸系触媒の再生法を提供すること。

【構成】反応に使用することにより触媒活性の低下したリンモリブデン酸系等のヘテロポリ酸系触媒を、水性媒体に溶解及び／又は分散させ、結晶性アンチモン酸等の無機系イオン交換体で処理することにより触媒を再生する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒を水性媒体に溶解及び／又は分散させ、無機系イオン交換体で処理することを特徴とする触媒の再生方法。

【請求項2】反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒が、気相接触酸化反応に使用することにより触媒活性の低下したリンモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むヘテロポリ酸系触媒である請求項1の方法。

【請求項3】無機系イオン交換体として、アルカリ金属イオンに対する分配係数が、カリウムよりナトリウムの方が大きい無機系イオン交換体を用いる請求項1又は2の方法。

【請求項4】無機系イオン交換体としてアンチモン化合物を用いる請求項1、2又は3の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒を再生する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に触媒は使用中に活性を失うことが多く、例えば反応途中での異常反応による突然の失活、長期連続運転による物理的・化学的変化による緩慢な失活等がある。

【0003】ヘテロポリ酸は、特異な性質を持ち優れた機能を発揮する触媒として、プロピレン、イソブチレンの水和反応やオレフィン、アルデヒドの気相酸化反応に使用される。このうち、メタクロレインの気相接触反応に用いられた触媒については、その再生方法がいくつか提案されている。

【0004】例えば、アンモニアおよび過酸化水素水で処理する方法（特開昭53-113790）、アンモニアやピリジンに溶解する方法（特開昭60-232247）、ヘテロポリ酸の水溶性金属塩を水性媒体に抽出し、分子状酸素と加熱する方法（特開昭56-163755）、水蒸気で処理する方法（特開昭58-156351）などがある。これらの方法は、使用により飛散したアンモニアを添加する事であったり、劣化した触媒の表面積を水蒸気処理により増大させ、活性を回復させるものである。しかし、それらの方法は、再生触媒を用いた反応初期の活性選択性は良好だが、寿命が短いとか、寿命はあるが活性の回復が不十分である等の問題点があり、十分満足できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒から、活性が十分回復し且つ長寿命の触媒を再生する方

法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成した。即ち、本発明は、（1）反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒を、水性媒体に溶解及び／又は分散させ、無機系イオン交換体で処理することを特徴とする触媒の再生方法、（2）反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒が、気相接触酸化反応に使用することにより触媒活性の低下したリンモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むヘテロポリ酸系触媒である上記（1）の方法、

【0007】（3）無機系イオン交換体として、アルカリ金属イオンに対する分配係数が、カリウムよりナトリウムの方が大きい無機系イオン交換体を用いる上記

（1）又は（2）の方法、（4）無機系イオン交換体としてアンチモン化合物を用いる上記（1）、（2）又は（3）の方法、に関する。

【0008】本発明において、反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒としては、種々のものが使用でき特に限定されず、例えば、プロピレン、イソブチレン等のオレフィンの水和反応、イソブチレン等のオレフィンの気相接触酸化反応、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド等のアルデヒドの気相接触酸化反応、イソ酪酸等の酸の気相接触酸化反応（気相接触酸化脱水素反応）等の水和反応や気相接触酸化反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒が挙げられる。

【0009】ヘテロポリ酸系触媒の種類も特に限定されず、ヘテロポリ酸系のものならいずれでもよい。好ましいヘテロポリ酸系触媒としては、リンモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むヘテロポリ酸系触媒、例えば、次の組成を有するヘテロポリ酸系触媒が挙げられる。

【0010】 $M_aO_bV_cP_dX_e$

（ここで、 M はモリブデン、 V はバナジウム、 P はリン、 X はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素、 Y は遷移金属、ホウ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びスズからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素、 O は酸素を表し、 a 、 b 、 c 、 d 、および e はそれぞれ M を10とした時の V 、 P 、 X 、 Y および O の原子数を表し、 a は0～3、 b は0、8～5、 c は0～3、 d は0～3、 e は各々の元素の酸化状態によって定まる数値を取る。）

【0011】ヘテロポリ酸系触媒は、工業的に使用される場合、通常成型して成型触媒として使用されている。ヘテロポリ酸系触媒を成型する場合、担体及び／又は成

型助材が使用され、担体としてはシリコンカーバイド、アルミナ、シリカ・アルミナ等が、成型助材としてはセライト、セラミックスファイバー、ウイスキー、炭素繊維等が使用されている。本発明におけるヘテロポリ酸系触媒は、これら担体及び／又は成型助材を用いて成型した成型触媒であってもよく、本発明の再生方法は、この成型触媒の再生においても極めて有用である。

【0012】即ち、反応に使用することにより触媒の活性が低下する原因としては、例えば、触媒中に含まれるアンモニア等の飛散、熱による触媒構造の変質、崩壊あるいは反応原料、反応生成物による触媒表面の汚染等が挙げられるが、本発明者らの検討により、成型したヘテロポリ酸系触媒の場合には、その他に、成型の際に用いた担体及び／又は成型助材に含まれるナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が、触媒を長期間反応に使用している間に触媒に悪影響を及ぼし、触媒活性の低下を起こすこと、その場合、ナトリウムによる悪影響の方がカリウムによるものよりもはるかに大きいことが見出された。

【0013】そして、このような、成型の際に用いた担体及び／又は成型助材に含まれるアルカリ金属による悪影響が原因で反応に使用している間に活性が低下したヘテロポリ酸系の成型触媒も、本発明の方法により容易に十分に再生することができることが、本発明者らの検討により見出された。

【0014】本発明において、反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒は、必要により例えば200～500℃で焼成した後水性媒体に溶解及び／又は分散させる。水性媒体としては水が挙げられ、又、水の他に親水性の有機溶媒を含んでいてもよい。親水性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられ、親水性の有機溶媒を含む場合、その含有量は水性媒体中50重量%以下であることが好ましい。

【0015】再生に用いるヘテロポリ酸系触媒に対し、水性媒体は1重量倍以上用いるのが好ましく、特に4～20重量倍用いるのが好ましい。

【0016】その後、ヘテロポリ酸系触媒を溶解及び／又は分散させた水性媒体を好ましくは酸化状態にした後、必要により不溶解分を遠心濾過等により除去し、次いで無機系イオン交換体で処理する。酸化状態にするには、例えば過酸化水素水を添加する方法等が採用でき、この場合、過酸化水素水は用いたヘテロポリ酸系触媒に対し1～20重量%用いるのが好ましい。

【0017】無機系イオン交換体による処理方法は特に限定されず、例えば、無機系イオン交換体を加え攪拌することにより行うことができる。処理温度は特に限定されないが、通常10～95℃で行われる。又、処理時間も特に限定されないが、通常30分以上行えば十分であ

る。

【0018】無機系イオン交換体の使用量は、好ましくは用いたヘテロポリ酸系触媒に対して1～20重量%であり、特に2～10重量%が好ましい。無機系イオン交換体としては特に限定されないが、アルカリ金属イオンに対する分配係数がカリウムよりナトリウムの方が大きいものが好ましく、例えばアンチモン酸等が挙げられる。

【0019】特に好ましい無機系イオン交換体としてはアンチモン化合物が挙げられ、中でも結晶性アンチモン酸等のアンチモン酸が好ましい。アンチモン化合物を無機系イオン交換体として用いる場合は、処理後に触媒成分と無機系イオン交換体を分離することなく触媒を再生することが可能であり、特に便利である。又、場合によっては、無機系イオン交換体により処理した後、更にイオン交換樹脂で処理する工程を設けてもよい。

【0020】その後、必要により処理液から無機系イオン交換体を除去したのち、処理液を蒸発乾固することにより再生触媒が得られる。再生触媒は、必要により常法に従って担体に担持又は成型し、必要により100～500℃で熱処理した後使用される。本発明の方法によれば、触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒の再生を簡単に行うことができ、又、得られる再生触媒は、高活性及び長寿命を有する。

【0021】

【実施例】以下に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0022】実施例1（触媒-Aの調製）

三酸化モリブデン1440部、五酸化バナジウム90、95部、85%正リン酸115、29部、酸化第二銅23、97部、酸化ゲルマニウム20、92部を用いて特開昭54-66619の実施例3に記載した方法と同様に、下記の組成のヘテロポリ酸系触媒の顆粒を調製した。

Mo10 V1.0 P1.0 Cu0.3 Ge0.2 Ox
アルミナボール担体50部に、上記顆粒45部と珪藻土5部を混合した粉末を、顆粒重量の20%の水をバインダーとして使用し、転動造粒機を用いて担持した。これを300℃で10時間焼成し触媒-Aのフレッシュ触媒とした。

【0023】触媒-Aをメタクロレインの酸化反応に16000時間使用した後、取り出した。この廃触媒のうち100部を、純水450部の入ったビーカーに採り触媒成分を溶解させ、更に、溶液が橙赤色になるまで過酸化水素水を加えた。次いで、これを濾紙で濾過して濾液を得た。濾液に廃触媒の5重量%の結晶性アンチモン酸を加え85℃で15時間攪拌し、再び濾過した。濾液を蒸発乾固して触媒顆粒とし、顆粒45部と珪藻土5部をよく混合し、上記と同様に担体50部に担持し触媒

(以後、無機再生触媒と呼ぶ)を得た。内径18.4mmの反応管に触媒を充填し、メタクロレイン:酸素:水:窒素=1:2:4:18.6(モル比)のガスを反応温度295℃、接触時間3.0秒で供給した。結果を表1に示す。また、結晶性アンチモン酸を加えない他は

表

	メタクロレイン 転化率 (%)
フレッシュ触媒	85.0
廃触媒	65.0
無処理再生触媒	52.0
無機再生触媒	88.0

【0025】実施例2(触媒-Bの調製)

三酸化モリブデン1440部、五酸化バナジウム90.95部、85%正リン酸115.29部、酸化第二銅1

Mo10 V1.0 P1.0 Cu0.2

上記顆粒45部と珪藻土5部をよく混合し、実施例1と同様にして担体50部に担持した。これを300℃で10時間焼成し触媒-Bのフレッシュ触媒とした。

【0026】触媒-Bをメタクロレインの酸化反応に用い、反応温度を390℃まで上げ反応を50時間続け、故意に触媒を劣化させた。この廃触媒のうち100部を、純水450部の入ったビーカーに採り触媒成分を溶解させ、更に、溶液が橙黄色になるまで過酸化水素水を加えた。次いで12メッシュのふるいで担体を除去し、懸濁液を得た。懸濁液に廃触媒の5重量%の結晶性アンチモン酸を加え35℃で15時間攪拌した。次いで処理

表

	メタクロレイン 転化率 (%)
フレッシュ触媒	81.0
廃触媒	67.5
無処理再生触媒	62.0
無機再生触媒	80.3

【0028】実施例3(触媒-Cの調製)

三酸化モリブデン1440部、五酸化バナジウム90.95部、85%正リン酸115.29部、酸化第二銅15.91部、60%ひ酸水溶液47.31部を用いて実施例1と同様にして下記の組成のヘテロポリ酸系触媒の顆粒を調製した。

Mo10 V1.0 P1.0 Cu0.2 As0.2 Ox

上記顆粒45部と珪藻土5部をよく混合し、実施例1と同様にして担体50部に担持した。これを300℃で10時間焼成し触媒-Cのフレッシュ触媒とした。

【0029】触媒-Cをメタクロレインの酸化反応に用い、反応温度を390℃まで上げ反応を50時間続け故意に触媒を劣化させた。この廃触媒のうち100部を、純水450部の入ったビーカーに採り触媒成分を溶解さ

表

メタクロレイン

上記と同様の処理をした触媒(以後、無処理再生触媒と呼ぶ)および廃触媒の上記と同一条件での活性テストの結果も表1に示す。

【0024】

【表1】

1

	メタクリル酸 選択率 (%)
	82.1
	85.0
	87.0
	80.7

5.91部、酸化ゲルマニウム20.92部、水酸化カリウム11.22部を用いて実施例1と同様にして下記の組成のヘテロポリ酸系触媒の顆粒を調製した。

Ga0.2 K0.2 Ox

液を蒸発乾固して触媒顆粒とし、顆粒50部を実施例1と同様にして担体50部に担持した。この触媒(無機再生触媒)を用い反応温度を300℃とした以外は実施例1と同じ条件でメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表1に示す。また、結晶性アンチモン酸を加えない他は上記と同様の処理をした触媒(無処理再生触媒)および廃触媒の上記と同一条件での活性テストの結果も表2に示す。

【0027】

【表2】

2

	メタクリル酸 選択率 (%)
	81.1
	85.5
	87.2
	81.3

せ、更に、溶液が橙赤色になるまで過酸化水素水を加えた。次いで濾紙で濾過して濾液を得た。この濾液に廃触媒の5重量%の結晶性アンチモン酸を加え35℃で3時間攪拌し再び濾過した。濾液を蒸発乾固して触媒顆粒とし、顆粒45部と珪藻土5部をよく混合し、実施例1と同様にして担体50部に担持した。この触媒(無機再生触媒)を用い反応温度を310℃とした以外は、実施例1と同じ条件でメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表1に示す。また、結晶性アンチモン酸を加えない他は上記と同様の処理をした触媒(無処理再生触媒)および廃触媒の上記と同一条件での活性テストの結果も表3に示す。

【0030】

【表3】

3

メタクリル酸

	転化率 (%)	選択率 (%)
フレッシュ触媒	84.5	83.3
廃触媒	75.0	85.6
無処理再生触媒	50.9	86.7
無機再生触媒	86.4	82.6

【0031】実施例4（触媒-Dの調製）

触媒-Aの調製で、酸化モリブデンをモリブデン酸アンモニウム1765.51部に、五酸化バナジウムをメタバナジン酸アンモニウム116.99部に変え、下記の組成のヘテロポリ酸アンモニウム塩触媒を調製した。

【0032】

Mo10 V1.0 P1.0 Cu0.2 Ge0.2 Ox
上記顆粒45部と珪藻土5部をよく混合し、実施例1と同様にして担体50部に担持した。これを380℃で5時間焼成し触媒-Dのフレッシュ触媒とした。

【0033】触媒-Dをメタクロレインの酸化反応に用い、反応温度を390℃まで上げ反応を50時間続け故意に触媒を劣化させた。この廃触媒のうち100部を、純水450部の入ったビーカーに採り触媒成分を溶解させ、更に、溶液が橙赤色になるまで過酸化水素水を加え

た。次いで濾紙で濾過して濾液を得た。この濾液に廃触媒の5重量%の結晶性アンチモン酸を加え35℃で3時間攪拌し、再び濾過した。濾液にアンモニア水をPH=5.3になるまで加え、その後蒸発乾固して触媒顆粒を得た。顆粒45部と珪藻土5部をよく混合し、実施例1と同様にして担体50部に担持した。この触媒（無機再生触媒）を用い反応温度を310℃とした以外は、実施例1と同じ条件でメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表1に示す。また、結晶性アンチモン酸を加えない他は上記と同様の処理をした触媒（無処理再生触媒）および廃触媒の上記と同一条件での活性テストの結果も表4に示す。

【0034】

【表4】

	メタクロレイン 転化率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)
フレッシュ触媒	78.9	80.2
廃触媒	65.2	81.3
無処理再生触媒	72.6	80.7
無機再生触媒	82.9	81.4

【0035】実施例5

触媒-Aをイソブチルアルデヒドの酸化反応に用い、反応温度を390℃まで上げ、反応を50時間続け、故意に触媒を劣化させた。この廃触媒のうち100部を、純水450部の入ったビーカーに採り触媒成分を溶解させ、更に、溶液が橙赤色になるまで過酸化水素水を加えた。次いで濾紙で濾過して濾液を得た。この濾液に廃触媒の5重量%の結晶性アンチモン酸を加え35℃で3時間攪拌し再び濾過した。濾液を蒸発乾固して触媒顆粒とし、顆粒45部と珪藻土5部をよく混合し、実施例1と

同様にして担体50部に担持し触媒（無機再生触媒）を得た。内径18.4mmの反応管に触媒を充填し、イソブチルアルデヒド：酸素：水：窒素=1：2：4：18.6（モル比）のガスを反応温度295℃、接触時間3.0秒で供給した。結果を表5に示す。また、結晶性アンチモン酸を加えない他は上記と同様の処理をした触媒（無処理再生触媒）および廃触媒の上記と同一条件での活性テストの結果も表5に示す。

【0036】

【表5】

	イソブチルアルデヒド 転化率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)
フレッシュ触媒	92.3	82.2
廃触媒	85.3	84.6
無処理再生触媒	58.6	88.3
無機再生触媒	91.7	82.3

【0037】実施例6

実施例1のフレッシュ触媒、無処理再生触媒および無機再生触媒の3種類の触媒の苛酷寿命試験を行った。内径17.5mmの反応管に触媒10mlと不活性アルミナボール10mlをよく混合したものを充填し、メタクロ

レイン：酸素：水：窒素=1：2：4：18.6（モル比）のガスを反応温度360℃、接触時間1.46秒で供給した。結果を表6に示す。

【0038】

【表6】

	反応経過 日数(日)	メタクロレイン 転化率(%)	メタクリル酸 選択率(%)
フレッシュ触媒	3	72.1	78.3
	30	70.6	82.7
無処理再生触媒	3	46.0	83.3
	15	32.5	82.4
無機再生触媒	3	75.4	78.2
	30	71.8	83.1

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、反応に使用することに

より活性の低下したヘテロポリ酸系触媒から、高活性長寿命の触媒を再生する事ができる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年3月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】触媒-Bをメタクロレインの酸化反応に用い、反応温度を390℃まで上げ反応を50時間続け、故意に触媒を劣化させた。この廃触媒のうち100部を、純水450部の入ったビーカーに採り触媒成分を溶解させ、更に、溶液が橙黄色になるまで過酸化水素水を加えた。次いで12メッシュのふるいで担体を除去し、懸濁液を得た。懸濁液に廃触媒の5重量%の結晶性アンチモン酸を加え35℃で15時間攪拌した。次いで処理液を蒸発乾固して触媒顆粒とし、顆粒50部を実施例1と同様にして担体50部に担持した。この触媒（無機再生触媒）を用い反応温度を300℃とした以外は実施例1と同じ条件でメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表2に示す。また、結晶性アンチモン酸を加えない他は上記と同様の処理をした触媒（無処理再生触媒）および廃触媒の上記と同一条件での活性テストの結果も表2に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】触媒-Cをメタクロレインの酸化反応に用い、反応温度を390℃まで上げ反応を50時間続け故意に触媒を劣化させた。この廃触媒のうち100部を、純水450部の入ったビーカーに採り触媒成分を溶解させ、更に、溶液が橙赤色になるまで過酸化水素水を加えた。次いで濾紙で濾過して濾液を得た。この濾液に廃触

媒の5重量%の結晶性アンチモン酸を加え35℃で3時間攪拌し再び濾過した。濾液を蒸発乾固して触媒顆粒とし、顆粒45部と珪藻土5部をよく混合し、実施例1と同様にして担体50部に担持した。この触媒（無機再生触媒）を用い反応温度を310℃とした以外は、実施例1と同じ条件でメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表3に示す。また、結晶性アンチモン酸を加えない他は上記と同様の処理をした触媒（無処理再生触媒）および廃触媒の上記と同一条件での活性テストの結果も表3に示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】触媒-Dをメタクロレインの酸化反応に用い、反応温度を390℃まで上げ反応を50時間続け故意に触媒を劣化させた。この廃触媒のうち100部を、純水450部の入ったビーカーに採り触媒成分を溶解させ、更に、溶液が橙赤色になるまで過酸化水素水を加えた。次いで濾紙で濾過して濾液を得た。この濾液に廃触媒の5重量%の結晶性アンチモン酸を加え35℃で3時間攪拌し、再び濾過した。濾液にアンモニア水をPH=5.3になるまで加え、その後蒸発乾固して触媒顆粒を得た。顆粒45部と珪藻土5部をよく混合し、実施例1と同様にして担体50部に担持した。この触媒（無機再生触媒）を用い反応温度を310℃とした以外は、実施例1と同じ条件でメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表4に示す。また、結晶性アンチモン酸を加えない他は上記と同様の処理をした触媒（無処理再生触媒）および廃触媒の上記と同一条件での活性テストの結果も表4に示す。